

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 3 月 8 日 (08.03.2001)

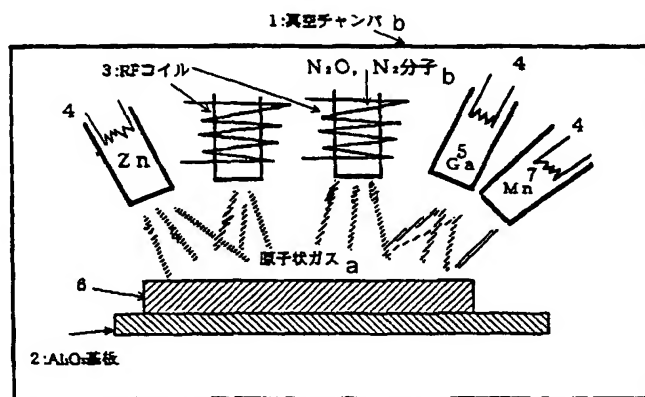
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/16411 A1

- (51) 国際特許分類: C30B 29/16 (YOSHIDA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒666-0111 兵庫県川西市大和東2-82-4 Hyogo (JP). 佐藤和則 (SATO, Kazunori) [JP/JP]; 〒562-0004 大阪府箕面市牧落5-2-36 第一福和荘A-12 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/04433
- (22) 国際出願日: 2000 年 7 月 3 日 (03.07.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願平11/247959 1999 年 9 月 1 日 (01.09.1999) JP (74) 代理人: 西 義之(NISHI, Yoshiyuki); 〒235-0036 神奈川県横浜市磯子区中原4-26-32-211 西特許事務所 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (国内): KR, US.
- (31) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県川口市本町4-1-8 Saitama (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉田 博
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FERROMAGNETIC p-TYPE SINGLE CRYSTAL ZINC OXIDE AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称: 強磁性p型単結晶酸化亜鉛およびその製造方法



- 1...VACUUM CHAMBER  
2...Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SUBSTRATE  
3...RF COIL  
a...GAS IN ATOMIC STATE  
b...N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> MOLECULE

(57) Abstract: A thin film of a single crystal ZnO having a high ferromagnetic transition temperature, which comprises a ferromagnetic p-type single crystal zinc oxide containing a transition metal element Mn and a p-type dopant, or a ferromagnetic p-type single crystal zinc oxide containing a transition metal element Mn, an n-type dopant and a p-type dopant. The single crystal zinc oxide of the present invention, being combined with an n-type and/or a p-type transparent ZnO electrode or an optical fiber currently used, can be used in a quantum computer, in high-capacity magneto-optic recording, and in high-performance information and communication as an optoelectronic material usable over a wide range from visible to ultraviolet region.



---

(57) 要約:

強磁性転移温度の高い単結晶 ZnO 薄膜を合成する。本発明の ZnO 薄膜は、一つは、遷移金属元素 Mn と p 型ドーパントを含有している強磁性 p 型単結晶酸化亜鉛である。また、遷移金属元素 Mn と n 型ドーパントと p 型ドーパントを含有している強磁性 p 型単結晶酸化亜鉛である。本発明の単結晶酸化亜鉛を、既に実現している n 型および p 型の透明電極 ZnO や光ファイバーと組み合わせることにより量子コンピュータや大容量光磁気記録、また可視光から紫外光領域にわたる光エレクトロニクス材料として高性能な情報通信、量子コンピュータへの応用が可能となる。

## 明 細 書

## 1 強磁性 p 型単結晶酸化亜鉛およびその製造方法

## 技術分野

本発明は、Mn をドーブした強磁性 p 型単結晶酸化亜鉛 (ZnO) およびその  
5 製造方法に関するものである。

## 背景技術

酸化亜鉛は、半導性、光導電性、圧電性等を有し、圧電体材料やオプトエレクトロニクス材料への適用のための透明性と結晶軸配向性を有する酸化亜鉛をスパ  
10 ッタリング法やCVD法で製造する方法が知られている (特開平5-25499  
1号公報)。また、原料酸化亜鉛にドーピング物質をドーピングして導電性または絶縁性透明酸化亜鉛を製造する方法も公知である (特開平5-70286号公報)。さらに、酸化亜鉛を主成分とする単結晶からなる圧電性半導体を製造する方法として水熱法が知られている (特開平6-279192号公報、特開平6-  
15 279193号公報等)。しかし、酸化亜鉛について、強磁性状態の実現の報告はこれまでにみられない。

(発明が解決しようとする課題)

強磁性転移温度の高いMnをドーブした単結晶ZnO薄膜が合成できれば、大量情報の伝達に必要な光アイソレータや高密度磁気記録が可能になり、将来の大  
20 量情報伝達に必要な電子材料を作成することができる。また、ZnOのバンドギ

1    ャップは3.3 eVと大きく、光を通す強磁性体の作製が可能になり、コヒーレントなスピン状態を利用した光量子コンピュータなどの光デバイス作製技術の大きな発展が期待される。

5    ZnOにMnをドーピングして、高い強磁性転移温度をもつ強磁性状態を実現するためには、ワイドギャップ半導体であるZnOにドーピングしたMnのスピンを強磁性的に揃えるための相互作用となるホール（p型キャリア）を高濃度にドーピングする必要がある。

（課題を解決するための手段）

10    本発明者は、上記の課題を解決するためにp型ドーパントを単独またはp型ドーパントとn型ドーパントを同時にドーピングすることによる新しい価電子制御法を開発し、ZnOにドーピングしたMnのスピンを高濃度にドーピングしたホールの遍歴的な運動エネルギーによるエネルギー利得により、強磁性的に揃えることに成功した。

15    すなわち、本発明は、強磁性の担い手である遷移金属元素であるMnとp型ドーパント（ホール）を含有している強磁性p型単結晶酸化亜鉛（ZnO）である。

20    MnをドーピングしたZnOにp型ドーパントがドーピングされていると遍歴的なホールによる運動エネルギーの低下により、反強磁性や常磁性状態よりも強磁性状態を安定化させる原理により、安定で強磁性臨界温度の高いp型単結晶酸化亜鉛が得られる。

25    さらに本発明は、強磁性の担い手である遷移金属元素であるMnとp型ドーパント（ホール）を含有しているp型の強磁性単結晶ZnOにおいて、Mn間の磁氣的相互作用を強磁性体化するため、p型化を実現し大量の遍歴的ホールを増大

- 1 させるため、n型ドーパントとp型ドーパントを同時に含有している強磁性p型単結晶ZnOである。

p型ドーパントは、C、N、またはこれらの酸化物（例えば、CO<sub>2</sub>、CO、N<sub>2</sub>O、NO、NO<sub>3</sub>）の群から選択される1種または2種以上であり、n型ドーパントは、B、Al、In、Ga、Zn、またはH、およびこれらの酸化物（例えば、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO）の群から選択される1種または2種以上とすることができる。

MnはZnOに全率固溶するので、本発明の強磁性p型単結晶ZnOに含有されるMn濃度は、1～99モル%とすることができる。

- 10 本発明の強磁性p型単結晶ZnOは、ホール濃度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上であり、低抵抗（ $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下）単結晶ZnOである。ホール濃度が高濃度になることにより、ドーピングしたホールがMnイオン間を遍歴し、ホールの運動エネルギーの低下により強磁性状態がより安定化され、Mnイオン間に強磁性的な相互作用を誘起する。

- 15 本発明の強磁性p型単結晶ZnOは、強磁性転移臨界温度が150K以上である。MnをZnOにドーピングする際、ウルツァイト構造を保ちつつ、Mnはイオン半径の大きさが近いZn位置を置換し、Zn<sup>2+</sup>がMn<sup>2+</sup>に置換され、Mnは電子スピン $S = 5/2$ をもつ高スピン状態となり、Mn濃度を調整することにより強磁性的なスピン間相互作用を制御することができる。

- 20 強磁性転移温度は、Mn濃度およびホール濃度の増加とともに増大するので、単結晶ZnO中のMn濃度およびホール濃度を調整することにより、Mn濃度とドーピングしたホール濃度により低温から高温まで目的にあわせて自在に強磁性転移

1 温度を変えることが可能である。

また、本発明は、MOCVD法やMBE法などを用いた薄膜形成法において、  
Zn 固体ソースまたはZn 酸化物固体ソースからの原子状ガス、活性化した酸素  
を半導体基板上に供給して、単結晶酸化亜鉛薄膜を基板上に成長させる際に、原  
5 子状p型ドーパントと原子状Mnを同時に基板上に供給して、低温で積もらせる  
ことにより上記の強磁性p型単結晶酸化亜鉛を製造する方法である。

Zn 固体ソースまたはZn 酸化物固体ソースとしては純亜鉛粉末、ZnO焼結  
体などを使用できる。

基板温度は、300℃～800℃が好ましい。300℃より低いと薄膜成長速  
10 度が極端に遅くなり、実用化に向かない。800℃より高いと酸素抜けが激しく  
なり、欠陥が多くなるため、結晶性が悪くなるとともにドーピング効果が弱くな  
る。基板としては、シリコン単結晶基板、SiCを形成したシリコン単結晶基板、  
サファイア単結晶基板などを使用できる。基板としてはZnOと同じ結晶構造で、  
ZnOの格子定数とほとんど相違がないものが好ましい。これらの基板の間では、  
15 優劣の大きな相違はない。また、基板と薄膜との間にそれぞれの格子定数の中間  
の格子定数を有する酸化クロムや酸化チタンなどの層を介在させて結晶格子の不  
整合性を緩和してもよい。

さらに、本発明は、上記の製造方法において、強磁性を生ぜしめるためにp型  
ドーパントの濃度がn型ドーパントの濃度よりも大きくなるように、例えば、仕  
20 込み量における調整とその原子ガス圧の調整によりn型ドーパントをドーピング  
することを特徴とする強磁性p型単結晶酸化亜鉛を製造する方法である。

上記の製造方法において、単結晶酸化亜鉛中のMn濃度およびp型ドーパント

- 1 濃度（ホール濃度）を調整することにより、酸化亜鉛の強磁性転移温度を調整することができる。強磁性臨界温度は、Mn濃度の増大とともに増加し、またドー  
プしたホール濃度の増大とともに増加する。従って、Mn濃度とホール濃度との  
二つの調整可能なパラメータにより強磁性転移温度を目的にあわせて調整するこ  
5 とができる。

p型ドーパント、n型ドーパント、またはこれらの酸化物、MnまたはMn酸  
化物をドーピングする際、電子線によって電子励起して原子状にするために、ラジオ  
波、レーザー、X線、または電子線を用いることができる。

- ZnOは、バンドギャップが3.3 eVと大きい透明であり、しかも励起  
10 子寿命がGa<sub>0.49</sub>N<sub>0.51</sub>などよりも長く、紫外・青色レーザーや紫外・青色発光素子の材  
料として注目されている。しかしながら、低抵抗のp型ZnOを作成することが  
低抵抗のn型と比較して単極性のため困難であった。

- 本発明では、例えば、n型のドーパントであるGa, Al, Inとp型のドー  
パントであるNを1:2の割合で同時ドーピングすることにより、N単独では1  
15  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度しかドーピングできないZnOを $10^{19} \text{ cm}^{-3} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程  
度まで高濃度ドーピングできる。これらの遍歴的なホールの運動エネルギーによ  
りドーピングしたMnの強磁性状態を基底状態に変え、強磁性状態をより安定化する  
ことができる。

（作用）

- 20 ZnO中にドーピングしたMnの電子スピンは $S = 5/2$ であり、 $\text{Mn}^{2+} (d^5)$   
の交換分裂（ $\sim 3 \text{ eV}$ ）は、結晶場分裂（ $\sim 0.8 \text{ eV}$ ）よりも大きく、高スピ  
ン状態が実現している。これらの系にホールをドーピングすると、強磁性状態ではド

- 1 ドープしたホールがMn間をスピンを反転することなく結晶の中を遍歴し運動エネルギーの低下により強磁性状態が反強磁性状態よりも安定化する。

反強磁性状態ではドーパしたホールが結晶の中を遍歴するためにはスピンを反転しなければならない、スピンの反転に必要なエネルギーが大きく、交換相互作用

- 5 による大きなエネルギーの増加が生じるため、遍歴的なホールのドーピングによりMnの強磁性状態の方が反強磁性や常磁性状態よりも安定化させるための電子論的機構を提供する。

#### 図面の簡単な説明

- 10 第1図は、Mnドーパした強磁性p型単結晶ZnOをMBE法により製造する装置の概略構成を示す側面図である。第2図は、遷移金属元素Mn、ドナー元素Ga、アクセプター元素Nを同時ドーピングした強磁性p型ZnOの電子状態密度を示すグラフである。

#### 15 発明を実施するための最良の形態

以下、MBE法により基板上に強磁性p型単結晶ZnO薄膜を形成する方法を実施例に基づいてさらに詳しく説明する。

##### 実施例1

- 20 図1に示すように、真空度 $10^{-8}$  Torrに維持された真空チャンバ1内にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板2を設置し、この基板2にZnの原子状ガスとOの原子状ガスを供給し、ZnO薄膜を基板2上に作製した。Zn、Mnとしては、純度99.999%の固体ソースをヒータ加熱によって原子状にしたものを用いた。また、



1 OとNは、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O（またはN<sub>2</sub>）をRFラジカルセルにより活性化した純度  
 99.99999%の原子状ガスを用いた。p型アクセプターとなるNは、RF  
 （13.56MHz）励起型ラジカルビーム源によって発生させた窒素ラジカル  
 であり、Ga、Mnは、分子ガスにマイクロ波領域の電磁波を照射したり、また、  
 5 単体セルを高温で原子状にしたものを用いた。図1には、そのためのRF（高周  
 波）コイル3、ヒータ4、単体セル（Ga源）5、単体セル（Mn源）7を示し  
 ている。

成膜中に、この基板2に向けて、n型ドーパントであるGaを分圧 $10^{-7}$ Torr  
 で、さらにp型ドーパントである原子状Nを分圧 $5 \times 10^{-7}$ Torrで、ま  
 10 た原子状Mnを $10^{-7}$ Torrで、同時に基板2上に流しながら、350℃、4  
 00℃、450℃、600℃、750℃でMnドープ強磁性p型単結晶ZnO薄  
 膜6を結晶成長させた。

各結晶成長温度で得られた強磁性p型単結晶ZnO薄膜に対して、ホール濃度  
 測定、SIMSによるMn濃度測定、また強磁性転移温度をSQUIDおよび帯  
 15 磁率の測定で決定した結果を表1に示す。

(表1)

基板温度 (℃)	アクセプター濃度 ( $\text{cm}^{-3}$ ) Ga, Nの同時ドーピング	Mn濃度 (モル%)	強磁性転移温度 (K)
350	$4 \times 10^{18}$	5.2	150
400	$5 \times 10^{18}$	8.0	289
450	$6 \times 10^{19}$	12.4	389
600	$8 \times 10^{20}$	25.3	520
750	$8 \times 10^{21}$	34.5	780

1 表 1 に示される強磁性転移温度の Mn 濃度、アクセプター濃度、基板温度に対する依存性からわかるように、Mn 濃度と p 型キャリアー（ホール）濃度の高い方が強磁性転移温度（度 K）は高く、Mn 間の強磁性的相互作用はホール濃度により増大し、Mn スピン間の強磁性的相互作用も Mn 濃度の増加に従って増大する  
5 ことがわかる。

図 2 に、Mn を高濃度にドーブした強磁性 p 型単結晶 ZnO の電子状態密度を示す。多数派スピンと少数派スピンの交換分裂は約 3 eV であり、結晶場分裂は約 0.8 eV となり、高スピン状態（ $S = 5/2$ ）が実現し、Mn 位置における局在磁気モーメントは Mn 原子あたり 4.8 ボーア・マグネトン（ $\mu_B$ ）となっ  
10 ている。

#### 産業上の利用可能性

以上、説明したように、本発明の Mn と p 型ドーパント（ホール）を含有している新規な強磁性 p 型単結晶 ZnO（酸化亜鉛）は、既に実現している n 型および p 型の透明電極 ZnO や光ファイバーと組み合わせることにより量子コンピュータや大容量光磁気記録、また可視光から紫外光領域にわたる光エレクトロニクス材料として高性能な情報通信、量子コンピュータへの応用が可能となる。  
15

1

## 請 求 の 範 囲

1. 遷移金属元素Mnとp型ドーパントを含有している強磁性p型単結晶酸化亜鉛。

5 2. 遷移金属元素Mnとn型ドーパントとp型ドーパントを含有している強磁性p型単結晶酸化亜鉛。

3. Zn固体ソースまたはZn酸化物固体ソースからの原子状ガス、活性化した酸素を半導体基板上に供給して、単結晶酸化亜鉛薄膜を基板上に成長させる際に、原子状p型ドーパントと原子状Mnを同時に基板上に供給することを特徴とする

10 請求の範囲第1項記載の強磁性p型単結晶酸化亜鉛を製造する方法。

4. 請求の範囲第3項記載の方法において、p型ドーパントの濃度がn型ドーパントの濃度よりも大きくなるようにn型ドーパントをドーピングすることを特徴とする請求の範囲第2項記載の強磁性p型単結晶酸化亜鉛を製造する方法。

15

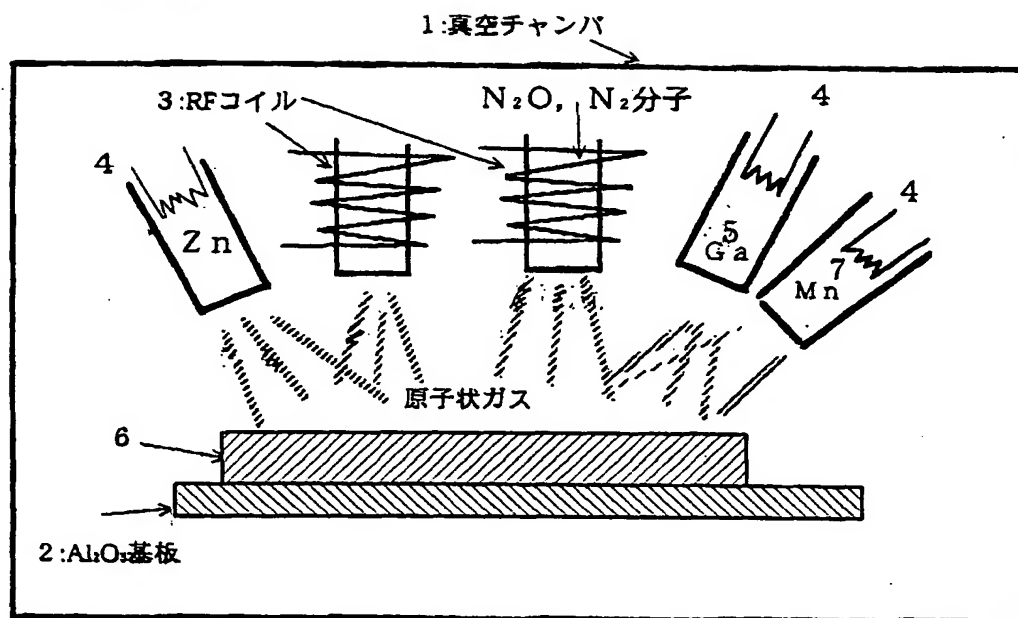
20

1

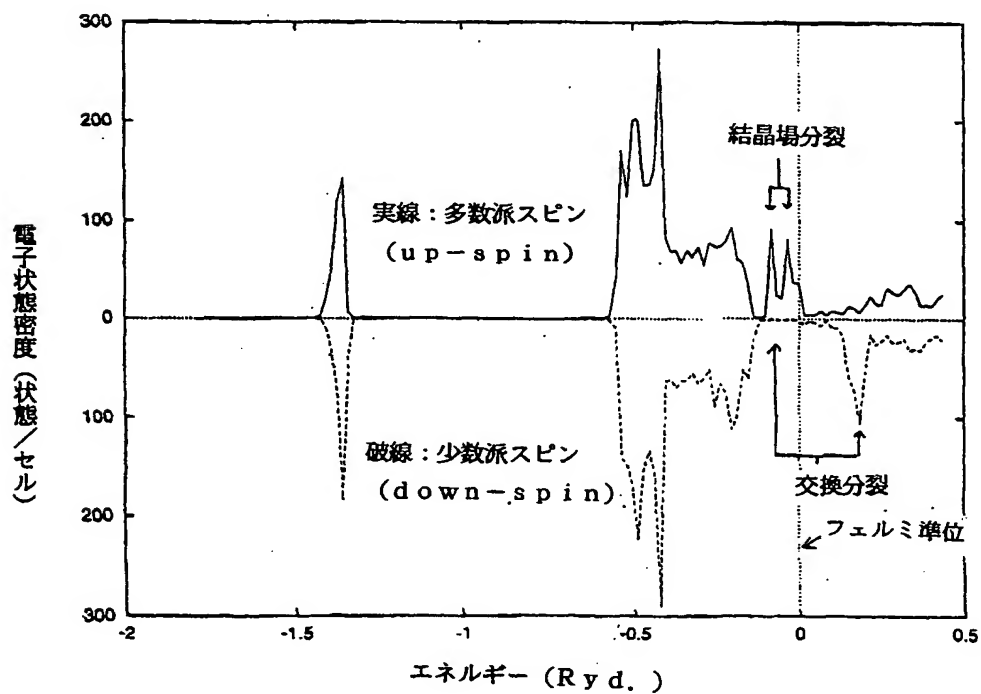
2

1/1

第1図



第2図





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04433

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C30B29/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C30B1/00-35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE, "zno or zinc(w)oxide, dope?, dopant?, resistance, p(w)type? or positive?"  
JICST FILE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	T. Yamamoto et al., "Solution Using a Codoping Method to Unipolarity for the Fabrication of p-Type ZnO", <i>Japanese Journal of Applied Physics</i> , Vol.38, part 2, No. 2B, 15.Feb.1999 (15.02.99), pp.166-169	1-4
A	K. Minegishi et al., "Growth of p-type Zinc Oxide Films by Chemical Vapor Deposition", <i>Japanese Journal of Applied Physics</i> , Vol. 36, part 2, No.11A, 1. November 1997 (01.11.97), pp.1453-1455	1-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
03 August, 2000 (03.08.00)

Date of mailing of the international search report  
15 August, 2000 (15.08.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

100

100



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/04433

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> C30B29/16

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> C30B1/00-35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE, 「zno or zinc(w)oxide, dope?, dopant?, resistance, p(w)type? or positive?»

JICST科学技術文献ファイル

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	T. Yamamoto et al., "Solution Using a Codoping Method to Unipolarity for the Fabrication of p-Type ZnO", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.38, part 2, No. 2B, 15.Feb.1999(15.02.99), 第166-169頁	1-4
A	K. Minegishi et al., "Growth of p-type Zinc Oxide Films by Chemical Vapor Deposition", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 36, part 2, No.11A, 1. Nov. 1997 (01.11.97), 第1453-1455頁	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.08.00

国際調査報告の発送日

15.08.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三崎 仁



4G

2927

電話番号 03-3581-1101 内線 3416



3  
4  
5

6  
7  
8